



**Agromická
fakulta**

3. června 2015, Brno

Připravil: Mgr. Milan Geršl, Ph.D.



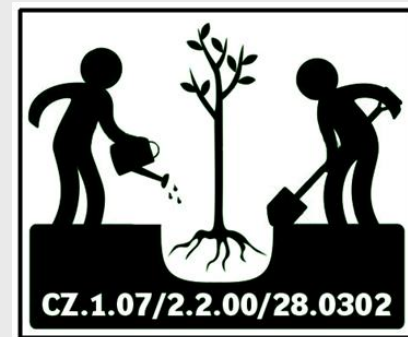
INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

TECHNIKA PRO ZPRACOVÁNÍ ODPADŮ (15)

**Sanace půd a vod kontaminovaných
ropnými produkty**

Mendelova
univerzita
v Brně

- Inovace studijních programů AF a ZF MENDELU
- směřující k vytvoření mezioborové integrace
- CZ.1.07/2.2.00/28.0302



Úvod a cíl

- Fungování moderní společnosti je do velké míry založeno na využívání ropy a produktů z ní vyrobených, tzv. ropných látek. Ropné látky jsou v nějaké podobě využívány v každém z oborů lidské činnosti. Přes vysoký stupeň vyspělosti technického vybavení i nepřeborné množství preventivních opatření a bezpečnostních předpisů stále existuje potenciální možnost úniků nebo havárie.
- Prezentace je zaměřena na možnosti sanace půd a vod v případě havárie spojené s úniky ropných látek.

Klíčová slova

- Ropné látky
- Havárie ropných látek
- Sanace ropných látek
- Sanační technologie
- Sorbenty

Úvod

- **Ropné látky**

Fungování moderní společnosti je do velké míry založeno na využívání ropy a produktů z ní vyrobených, tzv. ropných látek.

- **Staré ekologické zátěže**

Pozůstatky provozních úniků nebo havárií v bývalých průmyslových areálech, skladech pohonných hmot chemikálií, doprovodné činnosti důlní i povrchové těžby nerostných surovin, úpravárenství nerostných surovin, armádní aktivity a mnoho náhodných havárií.

Úloha moderní společnosti

Všechny uvedené problémy může řešit jedině moderní společnost, která pochopila, že komplexní péče o životní prostředí a nejen řešení akutních problémů spojených s efektivitou výroby a ekonomickým růstem je jedním z nejjasnějších znaků její vyspělosti.

Sanační metody

Pro účely sanací půd a vod kontaminovaných ropnými produkty bylo vyvinuto široké spektrum sanačních metod. Spektrum dostupných sanačních metod odpovídá:

- širokému spektru chemického složení ropných produktů, rozsáhlému využití v mnoha oborech
- různorodostí matric, které mohou být zasaženy
- stupni poznání a aktuálním technickým možnostem

Sanace

Pojem **sanace** lze definovat jako přijetí opatření k nápravě škod způsobených lidskou (v širším chápání i přírodní) činností na krajině nebo majetku.

Sanace zahrnuje samotné odstranění příčin a následků způsobených škod.

Nápravná opatření učiněná v krajině se nazývají **revitalizace a rekultivace**.

Sanace (z lat. *sanare* = uzdravit, napravit)

Pojmy *in situ* a *ex situ*

- *In situ* je odborný termín pocházející z latiny, který v češtině znamená „v přirozené poloze“, volně použito „na místě“. Je tím myšleno, že se něco vyskytuje na „původním místě“ a tam je to zpracováváno, zkoumáno, v tomto případě sanováno.
- *In situ* **OPAK** *Ex situ*
- *Ex situ* je odborný termín pocházející z latiny, který v češtině znamená „mimo přirozenou polohu“, volně použito „mimo místo“. Je tím myšleno, že se něco vyskytuje na „mimo původní místo výskytu“.

Sanace nesaturované zóny

Saturovanou zónou je v hydrogeologii označována zóna nad hladinou podzemní vody, v níž vlhkost w je menší než celková pórovitost n , přičemž tlaková výška $z < 0$.

V pórech horninového prostředí je zde přítomna kapalná fáze (voda) ve formě vlhkosti a plynná fáze (půdní vzduch). Pohyb kapalin se děje převážně ve vertikálním směru a pro jeho rychlost je důležitým parametrem právě obsah vlhkosti.

Sanace nesaturované zóny in situ

Saturovanou zónou je v hydrogeologii označována zóna nad hladinou podzemní vody, v níž vlhkost w je menší než celková pórovitost n , přičemž tlaková výška $z < 0$.

V pórech horninového prostředí je zde přítomna kapalná fáze (voda) ve formě vlhkosti a plynná fáze (půdní vzduch). Pohyb kapalin se děje převážně ve vertikálním směru a pro jeho rychlost je důležitým parametrem právě obsah vlhkosti.

Sanace nesaturované zóny in situ

Použití:

- Zastavěné průmyslové nebo obytné zóny
- Ekonomických důvodů nedovolí dražší *ex situ*

Sanace *in situ* zpravidla přinášejí mnoho problémů:

- Obtížné až nemožné vytýčení prostorového rozsahu
- zajištění a ověření (prokázání investorům) účinnosti

Ve srovnání se sanacemi *ex situ* vykazují sanace *in situ* menší účinnost.

Biologické metody in situ

Základním požadavkem pro aplikaci biologických metod je biologická rozložitelnost uvažovaného kontaminantu.

Biologické metody používají k degradaci kontaminantů aktivitu mikroorganismů, a to původních (autochtonních) nebo přinesených (alochtonních).

Výhody:

- Rozklad nebo transformace kontaminantů přirozenými procesy, bez vzniku dalších nebezpečných produktů.
- Nízké finanční náklady na přirozeně probíhající procesy.

Biologické metody in situ

Činnost mikroorganismů „pro člověka“ musí být pro tyto mikroorganismy nějakým způsobem výhodná, prakticky se jedná o množení a přežití, které musí být na zájmové lokalitě efektivnější než v okolní hornině. Pro přítomné mikroorganismy musí být zajištěny vhodné životní podmínky, tzn. makrobiotické (N, P) a mikrobiotické (K, Mg, Mn, Fe, aj.) prvky, pH, Eh, vhodná teplota a vlhkost a terminální akceptory elektronů (kyslík, železo, dusík, síra).

Biologické metody in situ

Mikrobiální procesy mohou probíhat aerobně nebo anaerobně, z toho vychází potřeba nebo škodlivost vzdušného kyslíku. Pro sanaci ropných kontaminací jsou využívány procesy aerobní. Jejich konečnými produkty jsou CO_2 , H_2O , biomasa a teplo.

Anaerobní procesy vedou často ke vzniku nejasných produktů, jsou pomalejší a velmi citlivé na okolní podmínky.

Biologické metody in situ

Obvyklými organizmy využitelnými pro biologickou sanaci jsou bakterie, kvasinky, plísně, houby působící bílou hnilobu dřeva a vyšší rostliny (fytoremediace).

Prakticky probíhajících procesech lze využít:

- bakterie pro celý objem horniny
- vyšší rostliny pro sanaci v dostupnosti kořenového systému.

Biologické metody in situ

Fytoremediace

Fytoremediace využívá činnosti vyšších rostlin pro degradaci, extrakci nebo imobilizaci polutantů. Dostatečná fytoremediace může probíhat jen v součinnosti s mikroorganismy symbioticky přítomnými v kořenovém systému – rhizoremediace.

Fytoremediace je používána pro eliminaci organických i anorganických polutantů.

Biologické metody in situ

Fytoremediace

Lze použít jen rostliny, které rostou rychle a akumulují dostatečné množství polutantu a následně je lze sklídit a dále zpracovat. Fytoremediace je ze všech dostupných metod in situ nejméně finančně nákladná a současně nejméně náročná na provoz a údržbu a je možné tímto způsobem obsáhnout plošně rozsáhlá území. Nezanedbatelnou výhodou je i estetický přínos pro krajinu jinak zdevastovanou např. povrchovou těžbou nebo pozůstatky rozsáhlých průmyslových areálů. Fytoremediace je obvykle využívána in situ, lze ji však aplikovat na speciálních plochách na převezené zemině nebo sedimentech.

Biologické metody in situ Bioventing

Principem bioventingu je vhánění vzdušného kyslíku do nesaturované zóny. Transport vzdušného kyslíku probíhá kompresory přes ventingové vrty, vháněním čerstvých plynů nebo naopak odsáváním půdních plynů. V určitých geometrických uspořádáních lokality lze vzdušiny přivádět jen rozdíly atmosférického tlaku, bez spotřeby elektrické energie. Kyslíku se přivádí jen tolik, kolik je potřeba pro oxidaci polutantů. Tím je snížena spotřeba energie i těkání polutantů na povrch.

Biologické metody in situ

Bioventing

Bioventing je použitelný pro degradaci všech aerobně rozložitelných polutantů s rozdělovacím koeficientem oktanol-voda pod $5 \cdot 10^3$, tj. pro ropné uhlovodíky, PAU, aceton, benzen, toluen, ethylbenzen, xyleny a naftalen. Bioventing lze provádět také jako tzv. kometabolický bioventing, při kterém se společně se vzduchem do vrtu vhání látky podporující aktivitu přítomných mikroorganismů. Tato metoda je velmi účinná, protože v neřízeném průběhu je půdní vzduch spotřebován na oxidaci polutantů a prostředí přechází do anaerobního režimu, čímž se přirozená degradace zastaví.

Biologické metody in situ Podporovaná bioremediace

Tato metoda využívá přítomných autochtonních mikroorganismů, které jsou ve své aktivitě podporovány zapouštěním živných roztoků a dalších podpůrných sloučenin (terminální akceptory elektronů, donory elektronů, povrchově aktivní látky).

Horninové prostředí lze také inokulovat vhodnými bakteriálními kmeny. Výsledkem je zvýšená účinnost biologické degradace.

Fyzikální a chemické metody in situ

Kombinace fyzikálních a chemických procesů umožňuje vznik mnoha různorodých sanačních metod založených na různých principech a disponujících různými přednostmi i nedostatky a pohybujících se v různých cenových hladinách. Pravděpodobně nejrozšířenější je metoda ventingu.

Fyzikální a chemické metody in situ

Venting

Venting (Soil Vapor Extraction) je jednou z nejznámějších, nepoužívanějších a nejefektivnějších metod sanace nesaturované zóny. Jedná se o odsávání znečištěných půdních plynů v prostoru tzv. podtlakového pole. Podtlakové pole je vytvářeno nad kontaminovaným prostředím soustavou potrubních rozvodů. Odsávaný půdní plyn obsahující těkavé polutanty je přiváděn k dekontaminační stanici, kde je vyčištěn. Tato metoda je využívána in situ i ex situ. Metoda je vhodná pro odstranění těkavých organických látek, benzenu, toluenu, ethylbenzenu, xylenů i ropných látek, částečně také PAU.

Fyzikální a chemické metody in situ

Chemická oxidace

Chemická oxidace in situ je relativně novou sanační metodou založenou na infiltraci oxidačního činidla do nesaturované zóny. Ideálními konečnými produkty jsou oxid uhličitý, voda a sloučeniny železa nebo manganu. V podstatě tak nevznikají další nechtěné odpady nebo sloučeniny. Metoda je obecně použitelná pro všechny polutanty, které lze degradovat oxidací.

Fyzikální a chemické metody in situ

Chemická oxidace

Předností je vysoká rychlost rozkladu, zřetelným nedostatkem však je procesní i legislativní náročnost při práci s oxidačními činidly. Mezi nejpoužívanější činidla patří manganistan draselný KMnO_4 , manganistan sodný NaMnO_4 , ozon nebo směs peroxidu vodíku H_2O_2 a železnatých iontů označována jako Fentonovo činidlo. S úspěchem je využitelná pro degradaci ropných uhlovodíků, PAU, ale i organických rozpouštědel, chlorovaných ethylenů a alkanů, fenolů, pesticidů, herbicidů, výbušnin.

Fyzikální a chemické metody in situ

Praní půdy

Praní (vymývání) půdy je založeno na infiltraci vodných roztoků povrchově aktivních látek vhodných k rozpuštění nebo pozměnění povrchových vlastností polutantů, jedná se tedy o extrakci polutantů. Vzniklý roztok je z horninového prostředí odčerpáván.

Fyzikální a chemické metody in situ

Praní půdy

Použití metody podmiňuje výborná znalost hydrogeologických podmínek na lokalitě a dostatečné posouzení možných směrů a rychlostí proudění podzemních vod, a tím také rozpuštěných polutantů. Nedostatečná propustnost horninového prostředí vylučuje použití této metody. Metoda je použitelná pro eliminaci ropných uhlovodíků, PAU, benzen, toluen, ethylbenzen, xyleny, kresoly, fenoly, ale i radionuklidů a toxických kovů. Směsné kontaminace však nelze odstranit jedním rozpouštědlem. Příprava směsných rozpouštědel je však náročná. Metoda je využitelná pro nesaturovanou i saturovanou zónu.

Fyzikální a chemické metody in situ Stabilizace a solidifikace

Stabilizace je převedení polutantů do stabilní chemické vazby, která je málo rozpustná a vytváří pro okolí jen minimální riziko. Solidifikace je převedení materiálu do mechanicky odolné a téměř nepropustné, monolitické struktury. Chemické vazby nemusí být tímto procesem ovlivněny, jsou uzavřeny v okolním materiálu. Obě metody jsou velmi podobné a často do sebe přecházející.

Fyzikální a chemické metody in situ Stabilizace a solidifikace

V provedení in situ se používá v případech, kdy není těžba materiálů ekonomicky únosná, nebo kdy se nepočítá s dalším intenzivním využívání území. Metod se používá především pro stabilizaci kalů v kalových lagunách a je vhodná pro ošetření nesaturované i saturované zóny. Stabilizační nebo solidifikační činidlo - obvykle hydraulická pojiva (cement), popílký, strusky, vápenný hydrát, někdy asfalty. Metoda je vhodná pro široké spektrum polutantů.

Nutná dobrá znalost přítomných škodlivin, počítačové modelování a laboratorní testování - určení vhodného činidla a odvozena jeho odolnost a trvanlivost.

Fyzikální a chemické metody ex situ Biologické metody

Při sanaci pevných materiálů ex situ biologickými materiály se v naprosté většině technologií využívá aerobní degradace. Terminálním akceptorem elektronů je tedy kyslík. Hlavní výhodou těchto procesů zřetelně vyšší rychlost ve srovnání s procesy anaerobními a vznik přirozených produktů: CO_2 , H_2O , biomasy a tepla. Kyslík se používá obvykle ve formě vzdušného kyslíku (čistý kyslík nebo oxidující sloučeniny jsou v těchto případech zbytečně nákladné).

Fyzikální a chemické metody ex situ Biologické metody - kompostování

Vytěžený substrát se smíchá s organickým materiálem (odpadní biomasa z údržby zeleně, dřevní štěpka, piliny, sláma, hnůj, kejda aj.) a takto připravená zakládka se umístí do kompostovacího zařízení. Preferován je termofilní biologický rozklad, pro který jsou optimální poměry C:N = 30:1. Do zakládky se intenzivně vhání vzdušný kyslík za stálé kontroly vlhkosti a teploty substrátu.

Při navrhování musí být známý obsah polutantů - nevhodné složení nebo vysoké koncentrace mohou vést k zastavení biodegradačních procesů.

Fyzikální a chemické metody ex situ Biologické suspenzní systémy

Principem metody je biologické čištění zemin a kalů v suspenzních bioreaktorech. Jemnozrnný materiál je smísen s vodou - podíl pevného materiálu 10-30 %.. Řízeně je regulován přínos kyslíku a živin potřebných pro mikroorganismy, pH, teplota, příp. další fyzikální a chemické parametry. Metoda je vysoce účinná pro čištění materiálů silně kontaminovaných ropnými látkami, organickými rozpouštědly, pesticidy, herbicidy atd. Postup čištění a výsledky lze velmi dobře kontrolovat. Reaktory lze provozovat i v anaerobních podmínkách nebo lze použít i postupné čištění nejprve v anaerobních, poté v aerobních podmínkách.

Fyzikální a chemické metody ex situ

Extrakce

Extrakce je oddělení polutantů ze zemin, kalů, sedimentů nebo demoličních sutí. Pro extrahování jsou používány organická rozpouštědla, do kterých ochotně přechází celá řada polutantů v nich rozpustných. Nutností je požití vhodného činidla pro uvažované polutanty. V následném procesu jsou rozpouštědla oddělena od pevné fáze. Hlavní nevýhodou metody je nutnost dalších operací - odstranění zbytků extrakčního činidla, a čištění samotného činidla (recyklace). Investiční náklady do technologického vybavení jsou příliš vysoké.

Fyzikální a chemické metody ex situ Praní zemin a demoličních sutí

Při praní jsou polutanty vymývány vodou nebo vodou s povrchově aktivními látkami (na rozdíl od extrakce, kdy jsou polutanty rozpouštěny do rozpouštědla). Praní zemin lze využít pro čištění od ropných látek, a těžkých kovů, příp. některých dalších organických látek a pesticidů.

Nevýhodou je nutnost dalšího čištění technologických vod. V případě směsných kontaminací není jednoduché připravit správný vypírací roztok. Proces je soustředěn na nejjemnější části materiálu a celková efektivita tedy není vysoká.

Fyzikální a chemické metody ex situ Stabilizace a solidifikace

Podstata metody je shodná s metodou prováděnou in situ, tedy jde o převedení polutantů do stabilní chemické vazby, která je málo rozpustná a vytváří pro okolí jen minimální riziko. Solidifikace je převedení materiálu do mechanicky odolné a téměř nepropustné, monolitické struktury.

Činidla jsou zapracovávána na lokalitách při těžbě materiálu nebo až po přepravení do zpracujícího provozu. Obvykle se používají hydraulická pojiva (cement), popílký, strusky, vápenný hydrát, někdy asfalty. Metoda je vhodná pro široké spektrum polutantů.

Fyzikální a chemické metody ex situ

Spalování

Spalování za přítomnosti kyslíku při teplotách 870-1200 °C se používá pro likvidaci těžce rozložitelných organických látek. Chemickým principem je oxidace za vzniku CO₂ a H₂O. Spalovací metody jsou vysoce účinné, ještě vyšší účinnosti je dosahováno čištěním spalin, které je nutné i z pohledu ochrany ovzduší. Metody se primárně používají pro likvidaci zvláště odolných polutantů (chlorované uhlovodíky, polychlorované bifenyly, dioxiny aj.), v případě ropných látek a organických rozpouštědel je využívána také možnost přínosu energie z hoření těchto látek např. při spalování v cementářských pecích. V jiných případech je však nutné podpurná paliva dodávat.

Fyzikální a chemické metody ex situ

Spalování

Nejrozšířenější spalovací technologií jsou rotační pece. Jedná se o mírně nakloněné ocelové válce se žáruvzdornou vyzdívkou umožňující provoz do cca 1200 °C. Dalšími možnostmi jsou cirkulační spalovací komory, cirkulační fluidní vrstvy nebo infračervené spalování.

Do jisté míry může být spalování součástí jiného výrobního procesu, např. při výrobě cementu v cementářských pecích, při výrobě železa ve vysokých pecích nebo při výrobě elektrické energie v elektrárenských kotlích. Tyto postupy se pak mohou prosadit díky nízké finanční náročnosti, příp. i ziskovosti.

Sanace saturované zóny a vod Biologické metody in situ

Biologické metody přímo souvisí s tzv. přirozenou atenuací, při které jsou polutanty přirozeně odbourávány. Při tímto způsobu čištění jsou využívány přirozené biologické procesy, při kterých vznikají přirozené produkty, které již není nutné dále zpracovávat nebo čistit. Biologické metody jsou při vyšších koncentracích polutantů pomalejší ve srovnání s metodami fyzikálními a chemickými.

Sanace saturované zóny a vod Biologické metody in situ

Hlavní metodou je **podporovaná bioremediace**, která je založena na mikrobiální aktivitě podpořené optimalizací fyzikálně-chemických podmínek. Optimalizace spočívá v úpravě pH, Eh, dodávání výživy v podobě makrobiotických i mikrobiotických prvků, dodávání terminálních akceptorů elektronů. Metody lze použít pro rozklad – atenuaci celé řady organických sloučenin a anorganických dusičnanů a síranů.

Sanace saturované zóny a vod Fyzikální a chemické metody in situ

Kombinace fyzikálních a chemických procesů umožňuje vznik mnoha různorodých sanačních metod založených na různých principech a disponujících různými přednostmi i nedostatky a pohybujících se v různých cenových hladinách. Pravděpodobně nejrozšířenější je metoda air sparing.

Sanace saturované zóny a vod Air sparing

Air sparing je založen na principu vhánění vzduchu pod hladinu podzemních vod. Po reakci v saturované zóně vzduch opouští podzemní vodu a přechází do nesaturované zóny, kde ve své aktivitě pokračuje a de facto plynule přechází do principu metody ventingu. Vhánění vzduchu podporuje přirozené biodegradační procesy. Metoda je účinná pro degradaci ropných látek, těkavých organických látek, příp. chlorovaných uhlovodíků.

Sanace saturované zóny a vod ex situ Biologické metody

Biologické metody mohou být soustředěny do biologických reaktorů nejrůznějších technických variant. Časté jsou reaktory s mikroorganismy suspendovanými v kontaminované vodě nebo s mikroorganismy narostenými na biofilmu. Reaktory mohou pracovat v aerobních i v anaerobních podmínkách nebo lze použít i postupné čištění nejprve v anaerobních a poté v aerobních podmínkách. Moderní výbavou všech reaktorů je rozsáhlý systém řízení a on-line monitorování provozních stavů napomáhající vysoké efektivitě čištění. Díky různým sestavám a kombinacím technických řešení mohou reaktory eliminovat velmi široké spektrum organických polutantů.

Sanace saturované zóny a vod ex situ Biologické metody – umělé mokřady

Druhou významnou skupinou využívajících biologické metody jsou kořenové čistírny, tzv. umělé mokřady. Tyto areály využívají pro čištění povrchových i podzemních vod uměle připravené mokřady, kde se uplatňují přirozené geochemické a biologické reakce. Podstatnou složkou mokřadů jsou cévnaté rostliny, ale také mikroorganismy. Umělé mokřady jsou vhodnější pro odstranění anorganické kontaminace vod, eliminace organických polutantů je omezena.

Sanace saturované zóny a vod ex situ Fyzikální a chemické metody ex situ

Kombinace fyzikálních a chemických procesů umožňuje vznik mnoha různorodých sanačních metod založených na různých principech zahrnujících gravitační dělení, stripping, oxidaci, srážení, flotaci, flokulaci, koagulaci, adsorpci a desorpci.

Vzhledem k neobyčejně širokému spektru všech možných metod a jejich kombinací a současně k dobré dostupnosti vyčerpaných vod lze těmito metodami odstranit jakékoliv anorganické i organické polutanty, a to buď současně, nebo postupně.

Sanace saturované zóny a vod ex situ

Fyzikální a chemické metody ex situ

Mezi nejpoužívanější metody patří **air stripping**, při kterém jsou těkavé látky ve speciálních věžích uvolňovány z vody do plynné fáze. Adsorpce a desorpce probíhají řízeně za pužití vhodných činidel na rozhraních různých fází. **Chemická oxidace** umožňuje oxidovat všechny oxidovatelné polutanty. **Koagulace a flokulace** napomáhá odstranit část polutantů ve formě vloček vznikajících po přidání koagulačních a floukulačních činidel. Vzniklé vločky jsou poté odděleny od vody. **Flotace** je zaměřena na využití rozdílné smáčivosti materiálů, kdy jsou odděleny hydrofobní a hydrofilní částice